

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-013724

(43)Date of publication of application : 17.01.1992

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C09D179/08

G02F 1/1337

(21)Application number : 02-115147

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 02.05.1990

(72)Inventor : KUNIMUNE KOICHI

SOEDA YOSHIHIRO

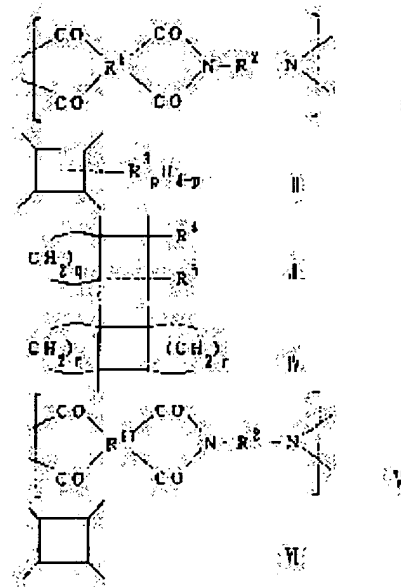
## (54) SOLUBLE POLYIMIDE, ITS PRODUCTION AND COATING LIQUID FOR LIQUID CRYSTAL ORIENTED FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title polymer soluble in a solvent, having excellent transmissivity of visible ray and suitable for liquid crystal oriented film by polymerizing a tetracarboxylic acid dianhydride having specific structural units with a diamine.

**CONSTITUTION:** (A) Maleic acid is combined with a derivative thereof and subjected to light dimerization reaction with the derivative thereof to afford a tetracarboxylic acid dianhydride and (B) the tetracarboxylic acid dianhydride and diamine such as 4,4'-diaminodiphenyl ether are dissolved in a solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone and tetracarboxylic acid dianhydride is reacted with the diamine and the resultant reaction product is then imidized to provide the aimed

polymer having recurring units expressed by formula I [R1 is formula II (R3 is methyl, etc.; P is 1-4), formula III (R4 and R5 are H, methyl, etc.; q is 2-10), formula IV (r is 2-10); R2 is armatic] and formula V (R11 is formula IV) and being 0.1-5dl/g in logarithmic viscosity and being 0.5-4 in average substitution number of R1 expressed by formula I and R11 expressed by formula V.



⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

④公開 平成4年(1992)1月17日

8830-4 J  
8830-4 J  
8806-2K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

④発明の名称 可溶性ポリイミド、その製造法及び液晶配向膜用塗布液

②特 願 平2-115147

②出 願 平 2 (1990) 5 月 2 日

⑦発明者 国 宗 弘 一 千葉県市原市市原12番地の2

⑦発 明 者 添 田 義 弘 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号

⑦出願人 チツソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

⑦代理人 弁理士 藤本 博光 外2名

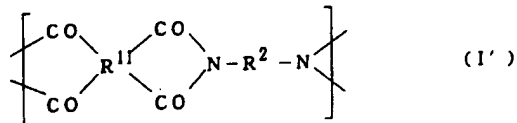
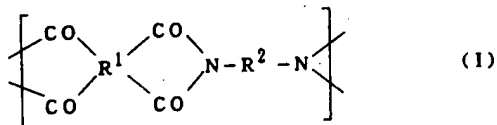
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

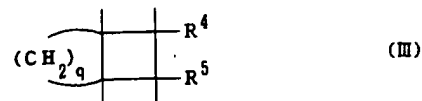
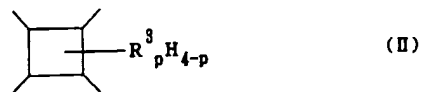
可溶性ポリイミド、その製造法及び  
液晶配向膜用塗布液

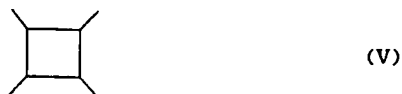
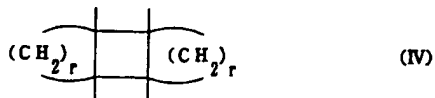
## 2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式 (I) 及び (I') で表わされる反復単位を主成分とし、溶媒中、温度  $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 、濃度  $0.5 \text{ g/dl}$  で測定された対数粘度数が  $0.1 \sim 5 \text{ dl/g}$  である溶媒に可溶性のポリイミドであって、後記  $R^1$  において、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  がメチル基又はエチル基であるときは各々置換数を 1 と勘定し、 $(-\text{CH}_2)_q$  及び  $(-\text{CH}_2)_r$  の置換数を各々 2 と勘定するとして、前記ポリイミドにおける  $R^1$  と後記  $R^{11}$  の全体としての平均置換数が  $0.5 \sim 4$  であるもの。



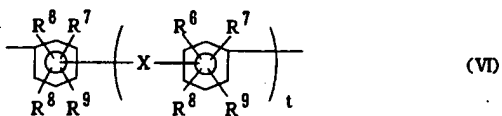
但し、式 (I) 及び (I') において、 $R^1$  は下記式 (II)、(III) 又は (IV) で示される基であり、 $R^{11}$  は下記式 (V) で示される基であり、 $R^2$  は 2 価の芳香族基又はシロキサン結合含有基である。





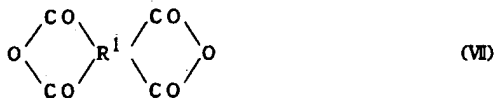
但し、式 (II)、(III) 及び (IV) において、 $R^8$  は独立にメチル基又はエチル基であり、 $R^4$  及び  $R^5$  は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 $p$  は 1~4 の整数であり、 $q$  及び  $r$  は 2~10 の整数である。

2. 前記一般式 (I) 及び (I') における  $R^2$  が下記一般式 (VI) で示される基であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド。

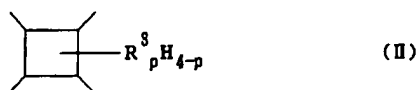


但し式 (VI) において、 $R^8$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び

又はイミド化促進剤を混合することにより、15~100℃の温度でイミド化することをも特徴とする溶媒に可溶性のポリイミドの製造法。



但し、式 (VII) 及び (VII') において、 $R^1$  は下記式 (II)、(III) 又は (IV) で示される基であり、 $R^{11}$  は下記式 (V) で示される基であり、 $R^2$  は 2 価の芳香族基又はシロキサン結合含有基である。



$R^9$  は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル

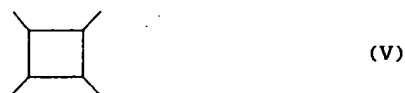
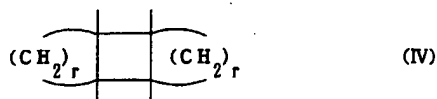
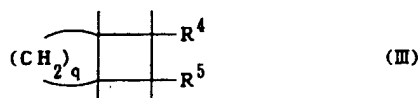
基であり、 $X$  は酸素原子、 $-\overset{\overset{R^{10}}{|}}{\underset{\underset{R^{10}}{|}}{C}}-$  (但し、 $R^{10}$  は

独立に水素原子、メチル基、エチル基又はトリフ

ルオロメチル基である。)、 $-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O}{||}}{S}}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ 、又

は単なる結合手であり、 $t$  は 1~3 の整数である。

3. 下記一般式 (VII) 及び (VII') で示されるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも 1 種であって、後記  $R^1$  において、 $R^8$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  がメチル基又はエチル基であるときは各々置換数を 1 と勘定し、 $-(CH_2)_q-$  及び  $-(CH_2)_r-$  の置換数を各々 2 と勘定するとして、前記テトラカルボン酸二無水物の少なくとも 1 種における  $R^1$  と後記  $R^{11}$  の全体としての平均置換数が 0.5~4 であるもの、と、下記一般式 (VII) で示されるジアミンとを溶媒の存在下温度 0~100℃で反応を行なうことにより得られるポリイミド前駆体を溶媒の存在下 110~200℃に加熱するか、



但し、式 (II)、(III) 及び (IV) において、 $R^8$  は独立にメチル基又はエチル基であり、 $R^4$  及び  $R^5$  は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 $p$  は 1~4 の整数であり、 $q$  及び  $r$  は 2~10 の整数である。

4. 請求項 1 に記載のポリイミドと、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド及びγ-ブチロラクトンのうちの少なくとも 1 種とを含む液晶配向膜用塗布液。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は電子材料用途として有用なポリイミドに関する。更に詳しくは可視光線の透過性のよい焼成ポリイミドを与え、かつ溶媒に可溶性のポリイミド、その製造法及びそのようなポリイミドを用いた液晶配向膜用塗布液に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕  
ポリイミド樹脂は高い耐熱性を有し、電気特性及び機械特性にも優れているため、電子材料用途には広く使われている。しかしながら有機溶媒に対する溶解性に劣るため、通常はその前駆体であるポリアミド酸溶液を基材に塗布した後、焼成する方法が用いられている。このときの焼成は通常250～450℃で行なわれ、溶剤の揮散とアミック酸の脱水によるイミド化を同時に行なわしめるものである。

しかしながら、このように高い焼成温度が必要なため、基材が有機材料等の耐熱性に劣る材料を含む場合、ポリイミドの使用ができないことが多

々ある。特に、シクロブタン環テトラカルボン酸二無水物とジアミンから作られるポリイミドのある種のは可視光線の透過性がよいという長所を有するが、その前駆体であるポリアミド酸が溶媒に溶けにくいという問題を持っていた。このようなポリアミド酸を低分子量のままイミド化して、その焼成によって得られる高分子量ポリイミドの前駆体としても、それはなおさら溶媒に溶けにくいものとなる。

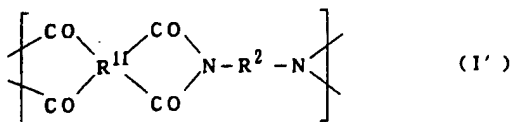
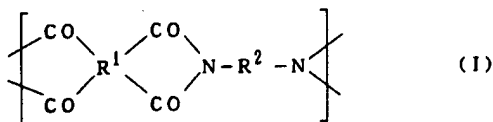
もし溶媒に可溶性のポリイミドが得られれば、実質的に溶媒を揮散させるだけでポリイミドの塗膜を得ることができ、この様な高い温度での焼成を避けることができ、ポリイミドの応用範囲を広げることができる。

本発明の目的は、可視光線の透過性のよい焼成ポリイミドを与え、かつ溶媒に対する溶解性に優れたポリイミドを提供すること及びそれを用いた液晶配向膜用塗布液を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

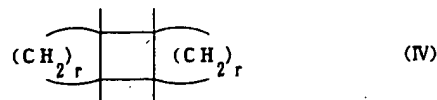
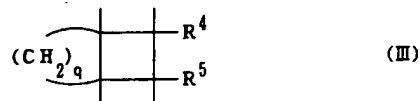
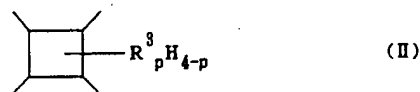
本発明の第1の態様は、下記一般式(Ⅰ)及び

(Ⅰ')で表わされる反復単位を主成分とし、溶媒中、温度 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 、濃度 $0.5\text{ g/dl}$ で測定された対数粘度数が $0.1 \sim 5\text{ dl/g}$ である溶媒に可溶性のポリイミドであって、後記 $R^1$ において、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ がメチル基又はエチル基であるときは各々置換数を1と勘定し、 $(-\text{CH}_2)_q$ 及び $(-\text{CH}_2)_r$ の置換数を各々2と勘定するとして、前記ポリイミドにおける $R^1$ と後記 $R^{11}$ の全体としての平均置換数が $0.5 \sim 4$ であるものである。



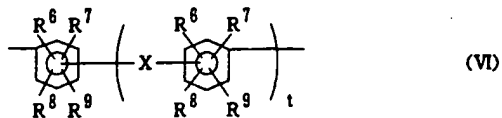
但し、式(Ⅰ)及び(Ⅰ')において、 $R^1$ は下記式(Ⅱ)、(Ⅲ)又は(Ⅳ)で示される基であり、 $R^{11}$ は下記式(V)で示される基であり、

$R^2$ は2価の芳香族基又はシロキサン結合含有基である。



但し、式(Ⅱ)、(Ⅲ)及び(Ⅳ)において、 $R^3$ は独立にメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ 及び $R^5$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 $p$ は1～4の整数であり、 $q$ 及び $r$ は2～10の整数である。

前記第1の態様において、前記一般式(I)及び(I')における $R^2$ が下記一般式(VI)で示される基であるとき、特に溶解性の優れたポリイミドを与え、好ましい。

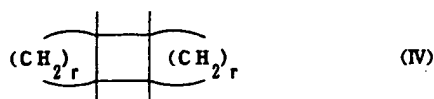
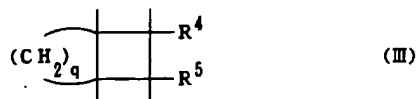
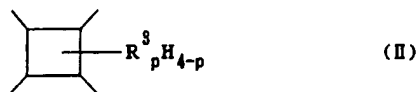


但し式(VI)において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、Xは酸素原子、 $-\overset{\overset{R^{10}}{|}}{\underset{\underset{R^{10}}{|}}{C}}-$ (但し、 $R^{10}$ は独立に水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基である。)、 $-\overset{\overset{O}{||}}{S}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ 、又は単なる結合手であり、tは1~3の整数である。

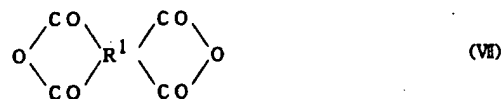
本発明の第2の態様は、下記一般式(VII)及び(VII')で示されるテトラカルボン酸二無水物の



但し、式(VII)及び(VII')において、 $R^1$ は下記式(II)、(III)又は(IV)で示される基であり、 $R^{11}$ は下記式(V)で示される基であり、 $R^2$ は2価の芳香族基又はシロキサン結合含有基である。



少なくとも1種であって、後記 $R^1$ において、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ がメチル基又はエチル基であるときは各々置換数を1と勘定し、 $-(CH_2)_q-$ 及び $-(CH_2)_r-$ の置換数を各々2と勘定すると、前記テトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種における $R^1$ と後記 $R^{11}$ の全体としての平均置換数が0.5~4であるもの、と、下記一般式(VIII)で示されるジアミンとを溶媒の存在下温度0~100℃で反応を行なうことにより得られるポリイミド前駆体を溶媒の存在下110~200℃に加熱するか、又はイミド化促進剤を混合することにより、15~100℃の温度でイミド化することにより、溶媒に可溶性のポリイミドを製造する方法である。

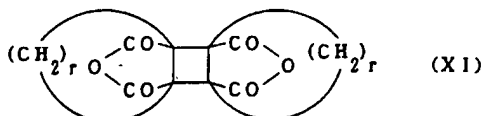
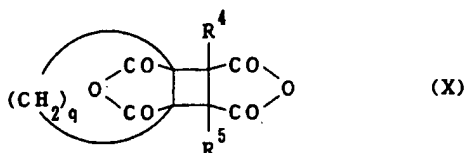
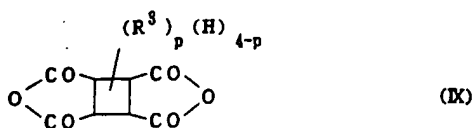


但し、式(II)、(III)及び(IV)において、 $R^3$ は独立にメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ 及び $R^5$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基であり、pは1~4の整数であり、q及びrは2~10の整数である。

本発明の第3の態様は、前記第1の態様のポリイミドと、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド及びγ-ブチロラクトンのうちの少なくとも1種とを含む液晶配向膜用塗布液である。

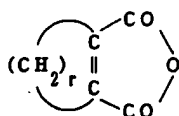
本発明の第2の態様である可溶性ポリイミドを得るための製造法について述べる。

ポリアミド酸の原料である前記式(VII')で示されるテトラカルボン酸二無水物としては下記式(IX)、(X)及び(XI)により具体的に示すことができる。



ただし  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は前述のものと同じ意味を表わす。

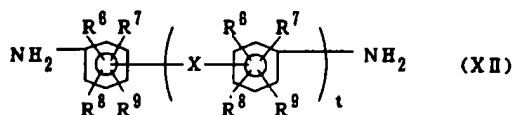
この様なテトラカルボン酸二無水物は無水マレイン酸、各種アルキル置換無水マレイン酸類のうちの特定の1種類以上の光二量化反応により得ることができる。



以上に示したアルキル置換無水マレイン酸類の具体例として、次の化合物を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

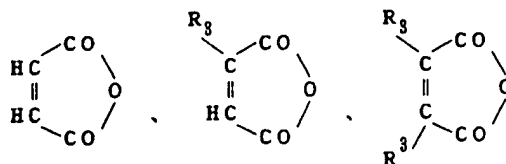
無水メチルマレイン酸、無水2,3-ジメチルマレイン酸、無水1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、無水エチルマレイン酸、無水2-メチル-3-エチルマレイン酸、無水2,3-ジエチルマレイン酸等。

次に本発明の方法で使用される前記式(VII)で示されるジアミンのなかで以下の式(XII)により示される化合物が特に好ましい。

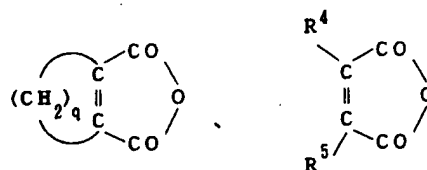


ここに  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $X$  及び  $t$  は前

例えば前記式(IX)の化合物を得るためには以下に示した無水マレイン酸及びその誘導体の一種類以上の特定の組合せにより得ることができる。



前記式(X)の化合物を得るためには以下に示したアルキル置換無水マレイン酸類の混合物の光二量化反応により得ることができる。



前記式(XI)の化合物は以下に示したアルキル置換無水マレイン酸類の特定の一種類以上の光二量化反応により得ることができる。

記と同じ意味である。

前記式(VII)で示されるジアミンの具体例として、次の化合物を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

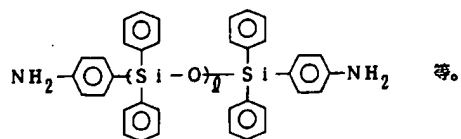
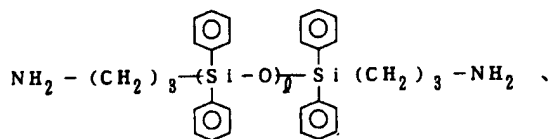
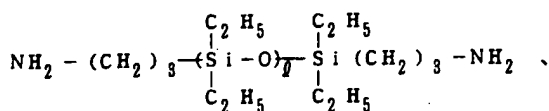
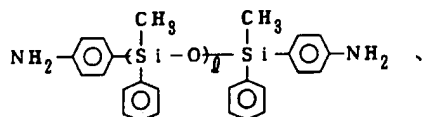
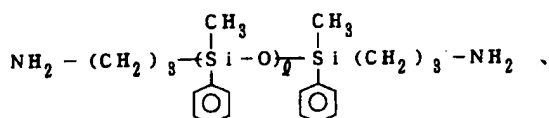
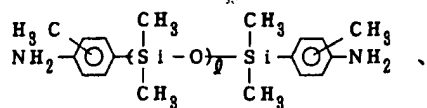
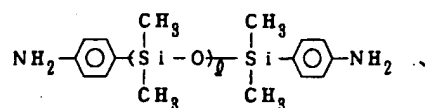
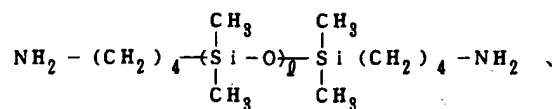
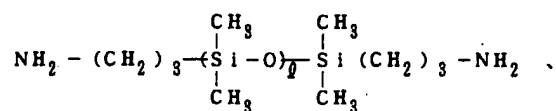
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジ(メタ-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジ(パラ-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、オルト-フェニレンジアミン、メタ-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジ(パラ-アミノフェノキシ)ジフェニル-2,2-プロパン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノ

フェノキシ) ビフェニル、2, 2'-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフロプロパン、1, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3'-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 4'-ジアミノトルエン、メタ-キシリレンジアミン、2, 2'-ジメチルベンジジン等。

これらのうち4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(パラ-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニル-2, 2'-プロパン、2, 2'-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミ

ノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジ(パラ-アミノフェノキシ) ジフェニル-2, 2'-プロパン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル等が特に好ましい。

シロキサン結合含有ジアミンとして、次の化合物を挙げるができる。



但しここに $\theta$ は1~100の整数を表わす。

前記した式 (VII) 及び (VII') で示されるテトラカルボン酸二無水物と式 (VIII) で示されるジアミンの組合せにより、前記式 (I) 及び (I') で示される反復単位を主成分とするポリイミドを得ることができるが、式 (VII) 及び (VII') で示されるテトラカルボン酸二無水物のうち40モル%未満を他のテトラカルボン酸二無水物で置き換えることができる。そのようなテトラカルボン酸二無水物として例えば下記の化合物を使用することができる。

ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -エーテル二無水物、ビス (3,

4 - ジカルボキシフェニル) - スルホン二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) テトラフルオロプロパン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物; 1, 2, 3, 4 - テトラカルボキシブタン二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物等。

また基板に対する接着性を向上することを目的に全原料の10モル%以下のアミノシランを添加することができる。その具体例を以下に示す。

アミノメチル - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(β - アミノエチル) - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(β - アミノエチル) - ジエトキシ - フェニルシラン、(β - アミノエチル) - トリ - n - プロポキシシラン、(β - アミノエチル) - ジメトキシ - メチルシラン、(γ - アミノプロピル) - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(γ - アミノプロピル) - ジ - n - ブトキシ - メチルシラン、(γ - アミノプロピル) - トリ

メトキシシラン、(γ - アミノプロピル) - トリエトキシシラン、(γ - アミノプロピル) - ジ - n - ペントキシ - フェニルシラン、(γ - アミノプロピル) - メトキシ - n - プロポキシ - メチルシラン、(δ - アミノブチル) - ジメトキシ - メチルシラン、(3 - アミノフェニル) - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(4 - アミノフェニル) - トリ - n - プロポキシシラン、(β - (4 - アミノフェニル) - エチル) - ジエトキシ - メチルシラン、(β - (3 - アミノフェニル) - エチル) - ジ - n - プロポキシ - フェニルシラン、(γ - (4 - アミノフェニル) - プロピル) - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(γ - (4 - アミノフェノキシ) - プロピル) - ジ - n - プロポキシ - メチルシラン、(γ - (3 - アミノフェノキシ) - プロピル) - ジ - n - ブトキシ - メチルシラン、(γ - アミノプロピル) - メチル - ジメトキシシラン、(γ - アミノプロピル) - メチル - ジメトキシシラン、(γ - アミノプロピル) - エチル - ジ - n - プロポキシシラン、(4 - ア

ミノフェニル) - トリメトキシシラン、(3 - アミノフェニル) - トリメトキシシラン、(4 - アミノフェニル) - メチル - ジメトキシシラン、(3 - アミノフェニル) - ジメチル - メトキシシラン、(4 - アミノフェニル) - トリエトキシシラン。

本発明において上記の原料化合物を溶媒中で反応させるための好ましい溶媒(以下「反応溶媒」と言うことがある)として、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ヘキサメチルホスホルアミド、メチルホルムアミド、N - アセチル - 2 - ピロリドン、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、クレゾール、γ - ブチロラクトン、イソホロン、N, N - ジエ

チルアセトアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルメトキシアセトアミド、テトラヒドロフラン、N - アセチル - 2 - ピロリドン、N - メチル - ε - カプロラクタム、テトラヒドロチオフェンジオキシド(スルフォラン(sulpholane))。また、この反応は上記した如き有機溶媒を混合して得られる混合溶媒中でも行なうことができる。更に、上記の如き好ましい有機溶媒を、他の非プロトン性(中性)有機溶媒、例えば芳香族、脂環式もしくは脂肪族炭化水素、またはそれらの塩素化誘導体(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン類、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル、塩化メチレン等)、またはジオキサン等で希釈したものを用いることもできる。

上記溶媒のうち、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルスルホキシド及びγ - ブチロラクトンが溶解性の面から特に好ましい。

次に反応方法について説明する。前記式(VI)及び(VI')で示されるテトラカルボン酸二無水物を60モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物、前記式(VII)で示されるジアミン及び全原料化合物中0~10モル%の前記アミノシランを前記反応溶媒中で反応させる。

またテトラカルボン酸二無水物の合計量とアミンの合計量がほぼ当量になるようにする。しかしどちらかが10モル%以内において過剰になることはさしつかえない。反応溶媒は、これと添加した原料の合計量を基準として、50重量%以上使用するのがよい。これ以下の溶媒量では攪拌が困難な場合があり、好ましくない。反応は通常行なわれるポリイミド前駆体の合成法なら如何なる方法でもよいが、前記原料を溶媒中で一括して、又は分割して反応器に供給し、0~100℃の温度で数時間乃至数十時間行なうのが一般的である。この様にして得られたポリイミド前駆体を溶媒の存在下110~200℃に数分乃至数十時間加熱することにより、脱水反応を行ない、本発明の可

溶性ポリイミドを得ることができる。この反応の際には、水を系外に除くことにより、イミド化反応の完結を早めることができる。あるいはポリイミド前駆体溶液に無水酢酸等の脱水剤及び/又はピリジン或いはイソキノリン等の公知のイミド化促進剤を混合することによって100℃以下の比較的低温でイミド化を行なうことができる。これらの脱水剤及びイミド化促進剤はポリアミド酸中のカルボン酸の1/10モル位の添加でもある程度の効果はあるが、好ましくは当モル以上が望ましい。

本発明のポリイミド前駆体の平均分子量は前記一定条件下で測定した対数粘度数が0.1~5 dl/gの範囲のものがよい。

本発明において前記対数粘度数( $\eta_{inh}$ )とは、前記測定条件により定義された通りのものであるが、更に詳述すれば

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta / \eta_0}{C}$$

(ここに $\eta$ はウペローデ粘度計を使用し、重合溶

媒と同一組成の溶媒中の濃度0.5g/dlのものを温度30±0.01℃で測定した値であり、 $\eta_0$ はウペローデ粘度計を使用し、同温度における同溶媒の測定値であり、Cは濃度0.5g/dlである。)

次に本発明の可溶性ポリイミドの使用方法について説明する。本発明のポリイミドは殆んどの場合、溶媒に溶解した溶液の状態で使用されるから、反応溶液をそのまま又は濃縮し、もしくは溶媒で希釈して使用するのがよい。希釈溶媒としては反応溶媒と同じものを使用することができる。

本発明の可溶性ポリイミドを含む溶液から、ポリイミド硬化膜を形成させる場合、公知のどのような方法で行ってもよい。例えばガラス板、銅板、アルミニウム板或いはシリコンウエハー等の基板上に本発明の可溶性ポリイミドを含む溶液を塗布した後、100~400℃の温度で焼成することにより、硬化膜を得ることができる。しかしながら本発明の可溶性ポリイミドは既にイミド化されたポリマーであるため溶液中の溶媒を揮散せしめ

るだけでよく、100~200℃の比較的低温で数分~数時間焼成を行なうことにより、硬化膜を得ることができる。このような低温焼成を可能にするためには可溶性ポリイミドを構成する繰り返し単位が全てイミド化されている必要はない。その割合は用途により必ずしも一定ではないが、赤外線吸収スペクトルにより測定されたイミド化率が80%以上であればよい。この場合、塗布方法は如何なる方法でもよいが、通常スピンコート法、印刷法、ディッピング法及びロールコーター法などから選択される。

本発明の可溶性ポリイミドの用途としては液晶用配向膜が考えられるが、特に焼成温度の上限に制約のあるカラー液晶表示セル用に好適である。

カラー液晶表示セルに使われるカラーフィルタは通常ゼラチンあるいはアクリル樹脂系材料が使われており、その耐熱温度は200℃位と言われている。本発明の可溶性ポリイミドを液晶用配向膜として使用する場合の典型的な方法としては、本発明のポリイミドを前記反応溶媒に溶解させ、

固形分濃度3～15%位の溶液を調製し、これをスピンコートあるいは印刷等により、基板上に塗布し、100～200℃の温度で1時間前後焼成することにより基板上に膜厚300～3000Åの硬化膜を形成せしめる。この硬化膜を布等によりラビング処理を行なうことにより液晶用配向膜として使用することができる。

本発明のポリイミド硬化膜は可視光線の透過性が高く、機械的特性及び電気的特性に優れており、液晶配向膜以外にもカラーフィルター保護膜、半導体用の各種保護膜、絶縁膜等の用途に好適に使用される。

#### 〔実施例〕

以下、参考例、実施例、比較例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではないことは勿論である。

#### 参考例1

(テトラカルボン酸二無水物の合成)

10ℓ 内部照射型ガラス容器に無水マレイン酸

467g (4.76モル)とシトラコン酸無水物534g (4.76モル)及び酢酸エチル8ℓを仕込み、窒素ガスを溶液中に吹き込み、攪拌を行ないながら、反応液を5～10℃に保ちながら4KW 高圧水銀灯で48時間照射した。この反応液から溶媒を留去し、残渣にトルエン2ℓを加え、未反応物を溶解させた後、不溶のアルキル置換シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を含む組成物を濾過し、これをトルエン1ℓで3回洗浄し、減圧下に乾燥し、白色粉末663gを得た。この化合物をH・NMRスペクトルにより分析した結果、1分子当り平均1.16個のメチル基を含むことが確認された。

#### 参考例2～4、比較参考例1

原料の酸無水物を変えた以外は参考例1と同様に合成した。

結果は第1表に示した。

第1表

参考例又は比較参考例	原料酸無水物	収 量	1分子中の平均置換数
参考例2	シトラコン酸無水物 1.000g	695g	2
参考例3	無水マレイン酸 392g (4.00モル) 1-シクロロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物 608g (4.00モル)	680g	2.2
参考例4	無水マレイン酸 555g (5.66モル) シトラコン酸 444g (3.96モル)	645g	0.88
比較参考例1	無水マレイン酸 1.000g (10.2モル)	540g	0

#### 実施例1

攪拌装置、滴下漏斗、温度計、コンデンサーおよび窒素置換装置を付した1ℓのフラスコを冷水中に固定した。フラスコ内を窒素ガスにより置換した後、脱水精製した500gのN・メチル・2-ピロリドン(以下NMPと略記する)と、42.61g (0.215モル)の4,4'-ジアミノジフェニルメタン(以下DDMと略記する)及び45.63g (0.215モル)の参考例1で合成したテトラカルボン酸二無水物を添加し、10～50℃で6時間反応を行なうことによりポリイミド酸溶液を得た。この溶液を200gのヒドラジンと600gの無水酢酸からなる溶液に徐々に添加することにより懸濁液を得、これを多量の水中に添加することにより淡黄色沈殿を得た。これをろ別乾燥することにより62.6gの本発明の可溶性ポリイミド粉末を得た。このポリマーの対数粘度数は0.61dl/gであり、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率は87%であった。このポリマーのKBr錠剤法により測定した

赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。

#### 実施例2

45.30g (0.182モル)の3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2.01g (0.0091モル)の3-アミノプロピルトリエトキシシラン、42.94g (0.192モル)の参考例2で合成したテトラカルボン酸二無水物及び溶媒として500gのエチルカルビトールを使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。この溶液を600gのヒドラジンと600gの無水酢酸からなる溶液に徐々に添加することにより懸濁液を得、これを多量の水中に添加することにより析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.36dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が90%の本発明の可溶性ポリイミド粉末62.5gを得た。

#### 実施例3

44.45g (0.175モル)の4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジ

得、これを多量の水中に添加することにより、析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.53dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が92%の本発明の可溶性ポリイミド粉末88.9gを得た。

#### 実施例5

61.61g (0.119モル)の2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン及び26.64g (0.119モル)の参考例2で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。この溶液を120~130℃の温度で5時間、生成する水を系外に除きつつ反応を行なった。こうして得られたポリイミド溶液を多量の水中に添加することにより析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.48dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が100%である本発明の可溶性ポリイミド粉末58.2gを得た。

フェニルメタン及び43.79g (0.171モル)の参考例3で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。この溶液に30gのイソキノリンと60gの無水酢酸を添加した後、80~100℃に2時間加熱して得られた溶液を多量の水中に添加することにより析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.38dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が98%である本発明の可溶性ポリイミド粉末66.2gを得た。

#### 実施例4

82.38g (0.201モル)の4,4'-ジ(パラ-アミノフェノキシ)ジフェニル-2,2-プロパン及び42.62g (0.201モル)の参考例1で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。この溶液を400gのヒドラジン、800gの無水酢酸及び300gのNMPからなる溶液に徐々に添加することにより懸濁液を

#### 実施例6

40.23g (0.203モル)のDDM、2.65g (0.0107モル)の1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び45.36g (0.214モル)の参考例1で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。この溶液を140~150℃の温度で2時間、生成する水を系外に除きつつ反応を行なった。得られたポリイミド溶液を多量の水中に添加することにより析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.28dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が95%である本発明の可溶性ポリイミド粉末60.1gを得た。

#### 実施例7

46.09g (0.185モル)のDDM、35.46g (0.167モル)の参考例1で合成したテトラカルボン酸二無水物、6.64g (0.0185モル)のビス(3,4-ジカルボ

キシフェニル)スルホン二無水物及び溶媒として500gのN,N-ジメチルアセトアミドを使用した以外は実施例1と同様にポリアミド酸溶液を得た。この溶液を100gのヒドラジン及び700gの無水酢酸からなる溶液に徐々に添加することにより懸濁液を得、これを多量の水中に添加することにより、析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、対数粘度数が0.43dl/gで、赤外線吸収スペクトルによるイミド化率が92%の本発明の可溶性ポリイミド粉末62.6gを得た。

#### 実施例8

43.89g(0.221モル)のDDM及び46.11g(0.221モル)の参考例4で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にポリアミド酸溶液を得た。この溶液を100gのイソキノリン及び1kgの無水酢酸の混合液中に徐々に添加することにより、懸濁液を得、これを多量の水中に添加することにより、析出した淡黄色沈殿をろ別、乾燥した結果、

dl/gであった。

#### 溶解性試験

実施例1～8及び比較例1,2で合成したポリイミド粉末の下記溶媒に対する溶解性試験を行なった。いずれの試験もポリイミド濃度が10%になるように調合し、室温で5時間攪拌を行なった。

試験を行なった溶媒：

N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド及びγ-ブチロラクトン。

その結果、実施例1～8及び比較例2で合成したポリイミドは上記いずれの溶媒にも溶解したが、比較例1で合成したポリイミドはいずれの溶媒にも不溶であった。

#### 実施例9(液晶表示セルの作成)

実施例1～8で合成した本発明の可溶性ポリイミド及び比較例2で合成したポリイミドをポリマー濃度5～10重量%になる様にNMP溶媒に溶解させ塗布液を調製した。

対数粘度数が0.23dl/gで赤外線吸収スペクトルによるイミド化率92%の本発明の可溶性ポリイミド粉末61.3gを得た。

#### 比較例1

43.38g(0.224モル)のDDM及び43.86g(0.224モル)の比較参考例1で合成したテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にポリアミド酸溶液を得、さらに同様にして59.3gのポリイミド粉末を得た。このポリイミドの濃硫酸中での対数粘度数は0.53dl/gであった。

#### 比較例2

38.91g(0.153モル)の4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン及び49.33g(0.153モル)の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得、さらに同様にして56.7gのポリイミド粉末を得た。このポリイミドのNMP中での対数粘度数は0.18

この溶液を1セット2枚からなる透明電極付ガラス板にスピンコートした後、オープン中150℃で1時間乾燥することにより、膜厚約800Åからなる均一な塗膜を得た。この塗膜の可視光線の透過率を測定したところ、400nm～700nmの波長領域でいずれも98%以上を示し、非常に光透過性が良いことが判明した。さらにこの膜を布によりラビングし、TNセルに組み立て液晶を注入して、その配向性をみた。配向性はいずれのセルも良好でありかつ配向安定性も良好であった。使用した液晶はチッソ製製のLIXON(登録商標)6300である。

#### 実施例10

実施例1～8で合成した本発明の可溶性ポリイミド及び比較例2で合成したポリイミドをポリマー濃度10～20重量%になるようにNMP溶媒に溶解させ塗布液を調製した。この溶液を石英ガラス板上にスピンコートした後、オープン中150℃で1時間乾燥することにより、膜厚約1μmからなる塗膜を得た。この塗膜の可視光線の

透過率を測定したところ、本発明のポリイミドから得た塗膜は400nm～700nmの波長領域でいずれも95%以上の透過率を示したが、比較例2のポリイミドから得た塗膜は400nmで42%の透過率であった。

〔発明の効果〕

本発明のポリイミドは溶媒に対する溶解性が優れているため、あらかじめイミド化したポリマーで使用することができる。従って溶媒を揮散させるだけでポリイミド膜を形成することができ、耐熱性の劣る基板上にも塗膜を形成できるため、実用上の効果は大きい。本発明の可溶性ポリイミドの溶液は塗布性も良好であり、かつ塗膜の透明性及び液晶に対する配向性も良好であるため、電子材料用途の広い分野に渡って、その適用が考えられる。

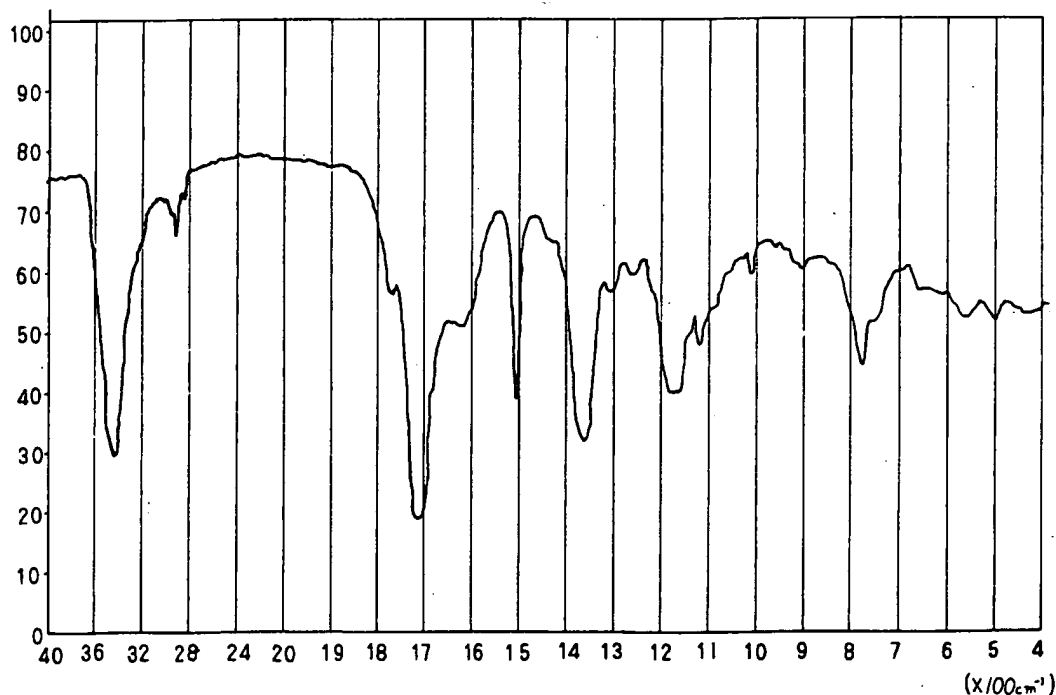
$\text{cm}^{-1}$ の位置にイミド基の吸収が認められる。

出願人代理人 藤 本 博 光

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で合成したポリイミドの赤外線吸収スペクトルのチャートである。1770

第1図



手続補正書

平成 2 年 7 月 13 日

特許庁長官 植松 敏 殿

1 事件の表示

平成 2 年 特 許 願 第 115147 号

2 発明の名称

可溶性ポリイミド、その製造法  
及び液晶配向膜用塗布液

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(207) チ ッ ソ 株 式 会 社

4 代 理 人 (郵便番号 105)

東京都港区虎ノ門一丁目16番4号  
アーバン虎ノ門ビル (電話東京 (593) 2361)

6953 井 理 士 藤 本 博 光



5 補正命令の日付

平成 年 月 日

（発送日 平成 年 月 日）

6 補正により する発明の数

7 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

方 式 審 査 関



8. 補正の内容

(1) 明細書第33頁第1表中、参考例4の「シトラコン酸」を「シトラコン酸無水物」と訂正する。

(2) 同第34頁12～13行、35頁10行、36頁下から3行及び39頁4行の「ヒドラジン」を「ピリジン」と訂正する。

以上